

GaAs 及び GaP 基板上の ZnS エピタキシャル層の比較

八 木 行 広*・岸 本 誠 一**・飯 田 誠 之*

Characterization and Comparison of ZnS Layers on GaAs and GaP Substrates
Grown by Vapor-phase Epitaxy

Yukihiro YAGI, Seiichi KISHIMOTO and Seishi IIDA

ZnS layers grown on GaAs and GaP substrates at 600~700°C by vapor phase epitaxy were compared by several methods, such as X ray diffraction, photoluminescence, transient thermoluminescence and electrical measurements. The epitaxial layer quality was found to be better for ZnS/GaAs than for ZnS/GaP from the comparison of the half widths of X ray diffraction curves. The electrical resistivities of both layers are less than 0.1 Ω cm and the room temperature mobility values are 50~90 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, similar for both layers. However, the temperature dependence of the carrier concentration showed a large difference between the two, indicating a high degree of compensation for ZnS/GaAs in contrast to a low degree of compensation for ZnS/GaP. The activation energies of the donors cannot be considered to be the same for ZnS/GaAs and ZnS/GaP. This fact suggests that the inclusion of Ga impurities in the layers is not a simple substitution, although the origin of low electrical resistivity for both layers is assumed to be taken from Ga impurities detected with SIMS analysis. The photoluminescence and transient thermoluminescence results also suggest that the role of Ga impurities is different in these epitaxial layers.

Key words : epitaxial zinc sulfide/electrical property/X ray diffraction/photoluminescence/trap level

1. はじめに

可視発光ダイオード (LED) が赤色から緑色にわたり実用化されている現在、青色 LED の実用化は LED による多色化の実現あるいは短波長の固体素子光源の実現など大きな意義があり期待されている。ZnS は室温で大きなバンドギャップ (3.7 eV) をもち、可視全域にわたる発光素子材料として注目されている材料である。我々はこの ZnS を材料に取り上げ、青色を含む可視域での発光を利用した発光素子を目標に、現在までに GaAs 基板上に気相エピタキシャル成長させた ZnS 成長層の評価として X 線回折、電気的特性、フォトルミネッセンス、およびトラップ準位等について調べ報告した¹⁾²⁾。

ZnS のエピタキシャル成長層はすでに報告した GaAs

基板を用いたもの³⁾⁴⁾⁵⁾以外にも GaP⁶⁾⁷⁾⁸⁾, Si⁹⁾¹⁰⁾, Ge¹⁰⁾を基板に用いたものも研究されており、基板による成長層の表面状態や結晶性の比較を行なった報告⁶⁾⁷⁾⁸⁾も幾つかある。しかし、これらの報告は結晶成長に重点が置かれ、フォトルミネッセンス特性や電気的特性についての報告は極めて少ない。発光素子への応用を考える際に特に重要な性質は、光学的、電気的性質で、これらの制御が大切な点である。

このような観点から、どの基板を用いたものが発光素子を作る場合に適しているかに大きな興味がある。我々は現在 ZnS に格子定数の近い GaP を基板に用いた場合と GaAs 基板の場合とについて幾つかの特性の評価を行ない比較している。まだ中間的な結果ながら両者の間に幾つかの興味深い違いが見い出されてきたので以下に報告する。

2. 結晶成長

結晶成長は水素をキャリアガスとした開管気相輸送法で行なった。装置は鈴木、杉本らの報告¹⁾と同じであ

原稿受付 昭和60年4月20日

*長岡技術科学大学電気系

**同、現在高知工業高等専門学校電気工学科

昭和60年3月第32回応用物理学関係連合講演会にて一部口頭発表

る。基板は、GaAs の場合 n 型面方位 (100), (111) B および Cr ドープ半絶縁性 ($> 10^7 \Omega \text{cm}$) のウェハを用い、GaP の場合 n 型 (100) と p 型 (111) B のウェハを用いた。電気的特性の測定には、この中から GaAs の場合は Cr ドープの半絶縁性のウェハを、GaP の場合は絶縁性の基板がないため、ZnS が n 型であることから p 型 (111) B のウェハを用いた。これらの基板は成長に先だって表面処理を行なった。GaAs 基板の場合、表面処理は杉本らの報告¹⁾と同様であるが、塩酸処理は省き最後はエチルアルコールで超音波洗浄を行なった。しかし塩酸処理の有無による成長層の特性上の変化は特に認められなかった。また、GaP 基板の場合エッチャントは主水を用いた。結晶成長は原料温度 1000°C、基板温度 600°C ~ 740°C で行ない、以前の報告¹⁾とほとんど同じである。

以上のような条件のもとで得られた ZnS 成長層の厚さは、へき開面を光学顕微鏡で測定したところ、2~12 μm で基板温度が高いほど膜厚が厚くなる傾向が見られたが基板の種類との対応は見られなかった。

3. 測定結果

3.1 X 線回折

CuK α 線による成長層の X 線回折を成長時の基板温度の高い (710~740°C) サンプルについて調べた。測定は面方位が (100) の基板の場合 $2\theta = 20 \sim 80 \text{ deg.}$ の範囲で、(111) の基板の場合 $2\theta = 20 \sim 100 \text{ deg.}$ の範囲で測定した。その結果 GaAs 基板のサンプル及び GaP 基板のサンプルのどちらの場合でも、面方位が (100) の基板のサンプルからは 33.0 deg., 69.5 deg. にそれぞれ (200), (400) 面からの回折に対応する回折ピークが、(111) B の基板のサンプルからは 28.5 deg., 57.2 deg., 99.5 deg. にそれぞれ (111), (222), (333) 面からの回折に対応する回折ピークが現われ、それ以外の回折ピークは現われなかった。このことから、いずれの基板の場合においても基板と同一方位に立方晶が成長していると考えられる。

図 1, 図 2 は、ZnS/(111) B GaAs と ZnS/(111) B GaP の (222) 面の回折の様子を示す。それぞれの図で上が成長層、下が基板からの回折である。GaAs 基板の場合では K α_1 線 ($\lambda_1 = 1.5405 \text{ \AA}$) による回折の半値幅は基板の 0.105 deg. に対し、成長層では 0.125 deg. とあまり変わらない。しかし、GaP 基板のサンプルでは半値幅は基板の 0.105 deg. に対し成長層では 0.184 deg. と広がっていることがわかる。なお、これらの例では成長層の膜厚が ZnS/GaAs では 12 μm と厚く、ZnS/GaP では

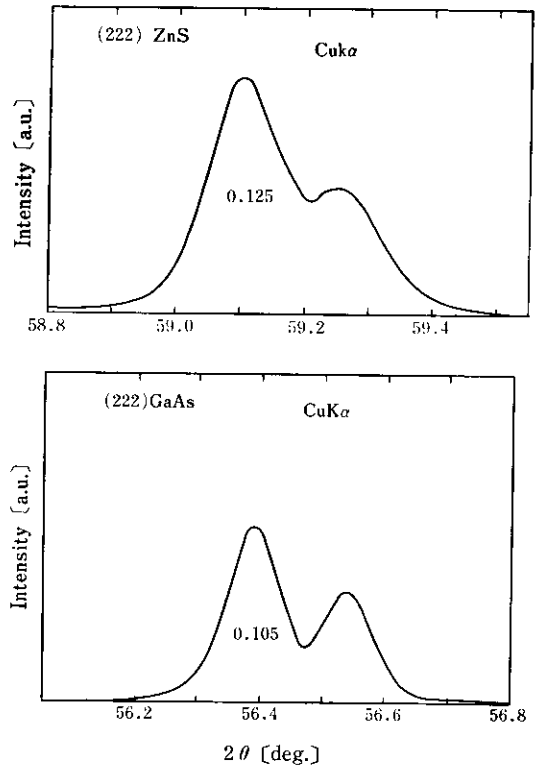


Fig. 1. X-ray diffraction by Cu-K α doublet from (222) faces of ZnS/(111) B GaAs. upper; epitaxial ZnS layer, lower; GaAs substrate.

7 μm とやや薄く少し違いがあるが、GaAs 基板を用いた方が半値幅で見た結晶性は良いといえる。

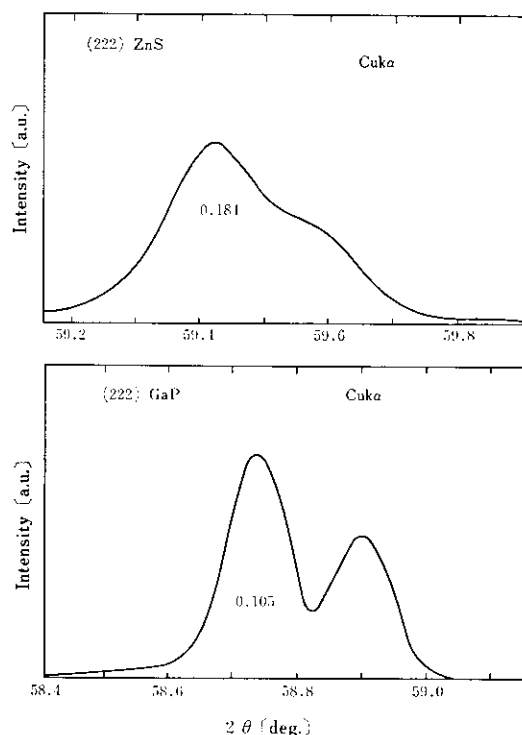
図 2 に示した ZnS/(111) GaP と同じ厚さ (7 μm) の ZnS/(100) GaAs の (400) 面からの回折の半値幅は、基板の 0.114 deg. に対し成長層が 0.145 deg. であり、半値幅はあまり変わらない。ZnS/(100) GaP の (400) 面からの回折は、測定を行なったサンプルが小さかったので回折強度が弱く、基板を保持している粘土の影響が重なり、定量的に回折ピークを分離することが困難であった。したがって、ZnS/(100) GaAs と ZnS/(100) GaP の場合には直接比較することは行っていないが、前述のように ZnS/(100) GaAs では ZnS/(111) GaAs と同様な結果であったことから、(100) 基板においても GaAs 基板を用いた方が結晶性は良いと考えられる。

さらに図 1, 図 2 に示したサンプルの格子定数 a を X 線回折の (222) 面からの回折のピークから求めると、ZnS/(111) B GaAs では $a = 5.41 \text{ \AA}$, ZnS/(111) B GaP では $a = 5.38 \text{ \AA}$ であった。また前述の半値幅の値を示

GaAs 及び GaP 基板上の ZnS エピタキシャル層の比較

Table 1. Comparison of electrical properties of epitaxial layers between ZnS/GaAs and ZnS/GaP.

| sample | substrate | thickness (μm) | n (cm^{-3}) | | μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) | | ρ (Ωcm) | |
|--------|-----------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|---|------|------------------------------|-------|
| | | | RT | 77 K | RT | 77 K | RT | 77 K |
| EP-81 | (SI) GaAs (100) | 5.3 | 1.2×10^{18} | 1.2×10^{18} | 75 | 82 | 0.069 | 0.063 |
| EP-88 | P-GaP (111) B | 7.9 | 2.5×10^{19} | 1.2×10^{17} | 55 | 60 | 0.0045 | 0.867 |

Fig. 2. X-ray diffraction by Cu-K α doublet from (222) faces of ZnS/(111) B GaP. upper; epitaxial ZnS layer, lower; GaP substrate.

した ZnS/(100) GaAs のサンプルで、(400) 面による回折ピーク ($2\theta=69.60$ deg.) から格子定数を求めると、 $a=5.39$ Å であった。格子定数の計算値は読み取り誤差や装置 (理学電機, RDA IIIA) の精度も含めて、小数点以下 2 ケタが妥当であると思われる。この値は後に検討を加える。

3.2 電気的特性

成長層の抵抗率, キャリア濃度, 移動度の温度依存性を 77 K ~ 300 K の間で van der Pauw 法¹¹⁾ で測定した。

温度を変化させるためのデュワー管を用いた他は杉本らの報告¹⁾ と同じ測定機器を用いた。サンプルは、メッキ処理をしたデュワー管内にマウントし、この中に液体から蒸発させた窒素蒸気の流量を変えて送り込むことで

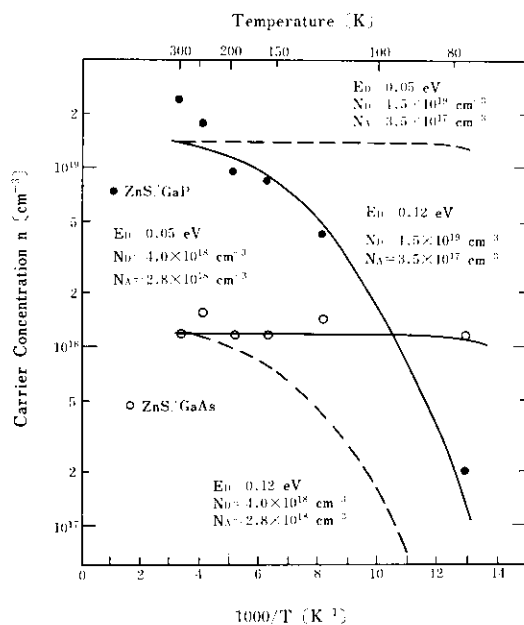


Fig. 3. Temperature dependences of carrier concentrations of ZnS/GaAs and ZnS/GaP epitaxial layers. Solid and broken lines represent calculations with parameters given in the figure. See the text.

温度を変化させた。窒素蒸気の流量は液体窒素の入った魔法ビン内に入れた電熱ヒーターに流す電流で制御した。温度の測定は CA 熱電対をサンプルに直接接触させて行なった。77 K での測定は、デュワービンを用いて直接液体窒素にサンプルを入れて行なった。通常のホール起電力の測定の際の磁束密度は 5000 ガウスであるが、77 K での測定では、用いたデュワービンの径が大きいため、電磁石のギャップが大きくなり磁束密度は 3900 ガウス以上にすることができなかった。この値で行なった。また、どのサンプルにおいても測定電流は 1 mA 一定とした。サンプルへのオーミック電極は In を熱処

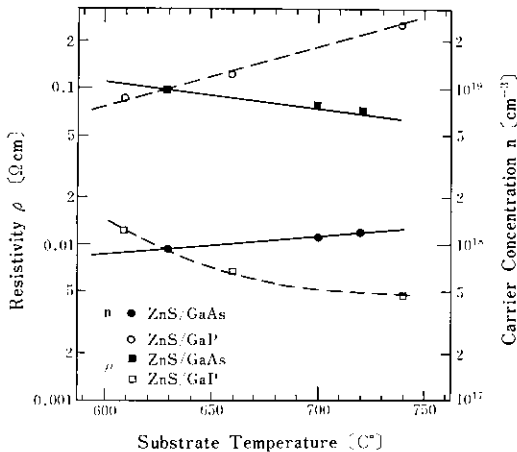


Fig. 4. Room temperature resistivities and carrier concentrations of ZnS/GaAs and ZnS/GaP epitaxial layers as a function of substrate temperature.

理 (300°C, 10分) して得ており, I-V 特性からオーミックであることを確認している。

ホール係数の符号からいずれの基板上的 ZnS 成長層でもキャリアは電子と考えられる。電流は ZnS 層のみに流れていると仮定して抵抗率, 移動度, キャリア濃度を求めた。表 1 は成長時の基板温度の高い (710~740°C) サンプルでの室温と 77 K での測定結果を示す。室温での抵抗率は共に 0.1 Ωcm 以下と低く, 移動度も共に 50~90 cm²/V·sec の範囲内でありあまり変わらないことがわかる。また移動度の温度変化についても, 77 K で値が大きくなる傾向はあるが両者に大きな違いは見られない。しかしキャリア濃度の温度変化は両者の間に大きな違いがあることがわかる。図 3 は, 室温と 77 K の測定を含めたこれらのサンプルのキャリア濃度の温度依存性を示す。白丸黒丸が測定結果である。図中の実線, 破線は後の検討で説明を加える。この図からわかるように, キャリア濃度は温度の変化に伴い GaP 基板のサンプルの場合大きく変化するが, GaAs 基板のサンプルの場合温度による変化はほとんど認められない。また図 4 は表 1 のサンプルを含めた成長時の基板温度と室温での抵抗率, キャリア濃度の関係を示す。測定点は少ないが, どちらの基板を用いても, 基板温度が高いほど抵抗率が小さくなり, キャリア濃度は大きくなるのがわかる。これは GaAs 基板の場合についての杉本らの報告¹⁾と傾向は一致している。図中のサンプルの 77 K でのキャリア濃度は, GaAs 基板の場合, どの基板温度のサンプルでも室温での値とほぼ同じであり, GaP 基板の場合はいずれの基板温度のものでも約 2 桁小さい。

3.3 不純物の分析

成長時の基板温度が 710~740°C のサンプルについてそれぞれの基板の場合の ZnS 成長層の不純物を SIMS (日立製作所, IMA-S) で分析した (一次イオンビームは Ar⁺)。成長層中の不純物は基板によらず C, N, Na, Mg, Si, Cr, Mn, Cu, Ga が検出された。また参照用に Si 結晶を同時に分析した結果, C, N, Na, Mg, Cr, Mn, Si が検出され, これらの信号強度は GaAs, GaP 基板上の成長層におけるものと同程度であり, これらの不純物の信号は成長層中に混入しているものではない可能性が大きい。しかし Cu と Ga は Si 結晶中では検出されておらず, 杉本らの報告¹⁾においても認められていることから, これらの不純物の存在は確かと考えられる。

3.4 フォトルミネッセンス

フォトルミネッセンス (PL) の測定方法は杉本ら¹⁾と同じであるが, サンプルからの光の検出は光電子増倍管 (R943-02) の出力をフォトンカウンタ (浜松テレビ, C-767) で測定した。

GaAs 基板上的 ZnS 成長層の PL は, SA 発光, B-Cu, G-Cu¹²⁾ が観測され, 成長時の基板温度が高いと SA 発光が, 基板温度が低いと B-Cu, G-Cu が観測される傾向にある。この結果は, 杉本¹⁾により報告されている結果と同じである。

図 5 は GaP を基板としたサンプルの PL スペクトルを示す。比較のために, GaAs 基板の場合の SA 発光を示すサンプルの PL スペクトル²⁾を破線で示す。このサンプルでは 445 nm にピークをもつ B-Cu の発光が見られる。570 nm に現われるピークは GaP 基板からの発光と思われる。また別のサンプルでは, B-Cu 以外に G-Cu

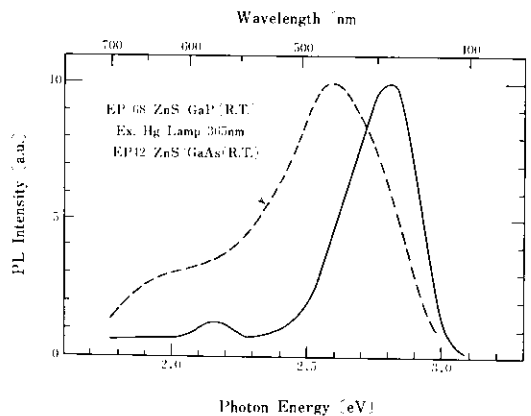


Fig. 5. Typical PL spectrum of the epitaxial layer of ZnS/GaP (Solid line). The PL spectrum for the case of ZnS/GaAs taken by Kishimoto et al.²⁾ is also shown for comparison (broken line).

Table 2. Trap levels of epitaxial layers revealed by TTL method for various samples of ZnS/GaAs and ZnS/GaP

| substrate | n-GaAs (100) | | | | p-GaP (111) B | |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| sample | EP-43 | EP-50 | EP-52 | EP-53 | EP-68 | FP-86 |
| T sub (°C) | 720 | 675 | 605 | 650 | 740 | 610 |
| PL | SA | SA | G-Cu | G-Cu | B-Cu | B-Cu, G-Cu |
| Trap level (eV) | 0.37±0.02 | 0.37±0.02 | 0.48±0.02 | 0.46±0.03 | 0.49±0.04 | 0.49±0.03 |
| $\sigma_t(\text{cm}^2)$ | $(0.7 \pm 0.5) \times 10^{-14}$ | $(0.9 \pm 0.7) \times 10^{-14}$ | $(0.8 \pm 0.5) \times 10^{-15}$ | $(1.2 \pm 0.8) \times 10^{-15}$ | $(2.0 \pm 1.5) \times 10^{-15}$ | $(1.4 \pm 1.1) \times 10^{-15}$ |

の発光が見られるものもある。しかし、600~740℃の成長温度範囲では Cu に関係した発光 (B-Cu, G-Cu) のみが得られ、GaAs 基板の場合のような傾向は現在のところ観測されていない。また、これらの PL は原料粉末の PL とは異なっている¹⁾。

3.5 トラップレベルの測定

トラップ準位は去年岸本ら²⁾ が GaAs 基板上的 ZnS 成長層について行なった過渡熱発光 (TTL) 法¹³⁾ によって測定した。発光強度の減衰特性の温度変化を用いる TTL 法では、励起中の発光強度 I_0 、励起停止からの時間 t での発光強度を I とすると、 I/I_0 を温度の関数としてある時間 $t=t_s$ での発光を測定するが、この発光が最大となる温度 T_m は t_s と次の関係がある¹³⁾。

$$\ln(S \cdot t_s) = \frac{\epsilon}{KT_m} \quad (1)$$

ここで ϵ はトラップにある電子の熱的活性化エネルギー、 K はボルツマン定数である。一次反応型においては、 S は frequency factor であり、伝導帯か価電子帯の有効状態密度 N とキャリアの熱速度 V 及び捕獲断面積 σ_t に次の様に関係している¹⁴⁾。

$$S = N \cdot V \cdot \sigma_t \quad (2)$$

実験系や測定方法は岸本らの報告²⁾ と同じである。しかし今回の測定では、前回岸本らの報告²⁾ ではチョップの切れは数 msec あり、 t_s が短いところでのデータにこの影響があったので、この影響を軽減するために励起光の光路の中にスリットを入れ、チョップの切れの時間を 1 msec 以下にして改善を図った。チョップの on 時間は 10 msec であり、フォトンカウンタのサンプリング時間は 0.1 msec である。チョップからのゲート信号はオシロスコープの遅延回路を利用してサンプリング位置を選んでいく。

図 6 は成長時の基板温度が高い (740℃) GaP 基板の研究報告第 7 号 (1985)

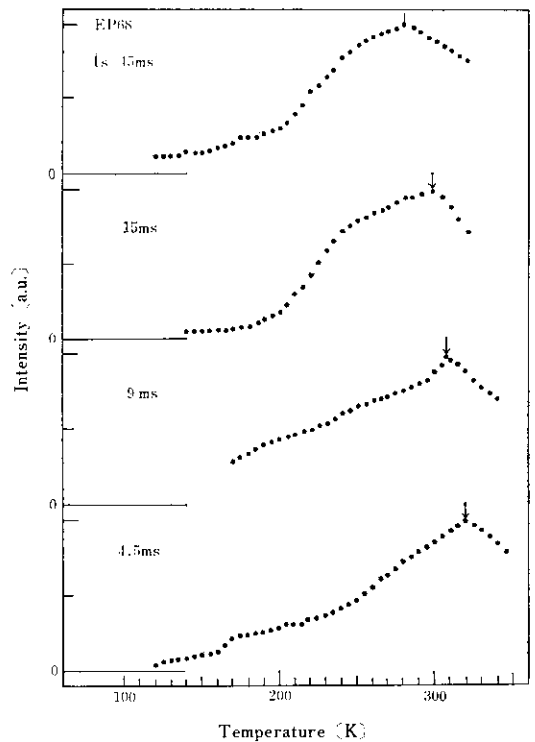


Fig. 6. TTL curves of a ZnS/GaP epitaxial layer. PL spectrum of this sample is shown in Fig. 5. Arrows indicate the peak positions of the main trap at different sampling times.

サンプルを例として、種々の t_s に対する TTL 曲線を示したものである。図 6 において発光のピークは 300K 付近に出ている。300K 付近に出る強いピークの他にも幾つかのピークが重なっているように見えるが、ここでは最大のピークのみについて式(1)より t_s と T_m^{-1} のプロットから活性化エネルギー ϵ 、frequency factor S を求め、式(2)より捕獲断面積 σ_t を求めた。ZnS の場合、前

に記したように成長層内のキャリアが電子なので、 N 、 V はそれぞれ、 $N=2(2\pi m_e^* K T / h^2)^{3/2}$ ¹⁵⁾、 $V=(K T / 2\pi m_e^*)^{1/2}$ ¹⁶⁾で表わされる。 m_e^* は電子の有効質量を表わし、ZnSは、 $m_e^*=0.39 m_e$ ¹⁷⁾を用い、 3.64×10^{-31} kgである。その結果 $\varepsilon=0.49 \pm 0.04$ eV、 $\sigma_t=(2 \pm 1.5) \times 10^{15}$ cm²となった。 ε 、 σ_t の値は、 t_s と T_m^{-1} のプロットでの傾きの取り方の誤差を含めてある。

表2はGaAs基板の場合を含む成長温度の異なるサンプルについて測定した結果を示す。ここで示したトラップレベル、 S 、 σ_t の値は、いずれのサンプルでもメインピークについて求めた結果である。

4. 検 討

4.1 結 晶 性

X線回折から基板にGaAs, GaPを用いたZnSエピタキシャル層は、どちらの場合においても基板と同一方向に配向性よく立方晶が成長していることがわかった。さらに半値幅での比較では、GaAs基板を用いた方が結晶性は良いことがわかった。このような結果は同様な気相成長法によるLilleyの結果³⁾やMOCVDで成長温度は低いGaPとGaAsとを比較した藤田らの結果⁴⁾と一致する。

300Kでの熱膨張係数 α の値はGaP($\alpha=5.3 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)¹⁸⁾よりGaAs($\alpha=5.8 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)¹⁸⁾の方がZnS($\alpha=6.5 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)¹⁹⁾に近い。この値は成長温度(〜700°C)においても変わらないとして線膨張係数の式²⁰⁾から成長温度での室温の格子定数 a からの伸び Δl を概算するとGaP($\Delta l \approx 0.02$ Å)よりGaAs($\Delta l \approx 0.023$ Å)の方がZnS($\Delta l \approx 0.025$ Å)に近い結果となり、このことから熱膨張係数が結晶性に大きく影響していると思われる。なお、この計算では、格子定数 a の値はバルクでの値を引用し¹⁸⁾²¹⁾、3.1で述べたように、小数点以下2ケタまでは議論されるので、ZnSの場合 $a=5.41$ Å, GaAsの場合 $a=5.64$ Å, GaPの場合 $a=5.45$ Åとした。

またX線回折から求めた成長層の格子定数を見ると、図1に示した膜厚が12 μmのサンプルでは、前に記したバルクでの報告値と変わらないが、膜厚が7 μmの図2に示したサンプルや、ZnS/(100)GaAsのサンプルではやや小さいことがわかる。格子定数が小さくなる原因としては、基板の影響が最も大きいと考えられる。これはGaAs, GaP共にZnSより格子定数が大きく、このために成長層には基板と平行な張力が働き、その結果垂直方向の格子定数が縮むと考えられる。このことは測定結果と定性的に一致する。

4.2 電気的特性

van der Pauw法による測定の結果、GaAs, GaPを基板とした成長層は共に室温での抵抗率が0.1 Ωcmと低く、移動度も両者に大きな差は見られないが、キャリア濃度の温度依存性は大きく異なることがわかった。

1種類のドナー(濃度 N_D cm⁻³)を1種類のアクセプタ(濃度 N_A cm⁻³)が補償している場合のキャリア濃度(n cm⁻³)の温度依存性は次に示す式で表わせる²²⁾。

$$\frac{n(n+N_A)}{N_D-N_A-n} = \frac{N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_D}{KT}\right) \quad (3)$$

ここで N_C は伝導帯の有効状態密度で $N_C=2(2\pi m_e^* K T / h^2)^{3/2}$ ¹⁵⁾である。また E_D はドナーの活性化エネルギー、 g は縮重度である。 m_e^* は電子の有効質量である。 g と m_e^* に、それぞれ $g=2$ 、 $m_e^*=0.39 m_e$ を用い、 E_D 、 N_D 、 N_A に種々の値を入れて式(3)により計算を行った。その中から測定値に一番よく合うと思われるキャリア濃度の温度依存性の計算値を図3中に実線で示す。この結果から測定値と比較的よく合う E_D の値は、GaP基板のサンプルでは $E_D \sim 0.12$ eV, GaAs基板のサンプルでは $E_D \sim 0.05$ eVとなった。また補償比 N_A/N_D についてはGaP基板の場合0.02と小さく、GaAs基板の場合0.7と大きい。この補償比0.7という値は、77Kでのキャリア濃度、移動度の実測値 $n=1.2 \times 10^{18}$ cm⁻³、 $\mu=82$ cm²/V·secから $n=N_D-N_A$ と仮定し、移動度にBrooks-Herringの式²³⁾をあてはめて求めた値とほぼ一致する。また、もしGaAs基板の場合、 E_D にGaP基板のサンプルで一番よく合うと思われる $E_D=0.12$ eVの値を入れ、逆にGaP基板の場合GaAs基板のサンプルで示した $E_D=0.05$ eVの値を入れて同様な計算を行った場合、それぞれ図3中の破線のようになる。これらの結果からGaAs基板のサンプルとGaP基板のサンプルとでは同一のドナーレベルが存在するとは考えにくく、GaAs基板の場合0.05 eVの浅いものを、GaP基板の場合には0.12 eVのものを考えなくてはならないと思われる。また図4に示した成長温度の低いサンプルについても同様な計算を行ってみたが、 N_D 、 N_A の値は違うが、 E_D 、補償比は同じ値となった。従ってこの結果からGaAs基板のサンプルとGaP基板のサンプルの成長層中のドナーが同じドナーとは考えにくいと言える。後述するように、SIMS分析による不純物の分析から、どちらの基板のサンプルにおいても成長層中にGaが大量に検出されたがこのGaが単純に置換型のドナーとして働いているならばどちらの基板の場合でも同じ活性化エネルギーになるはずである。GaAs基板の場合とGaP基板の場合とで活性化エネルギーが異なることからもう

少し複雑なドナーを考えなくてはならないと思われる。アクセプタについては単純に考えると GaAs 基板の場合 As が、GaP 基板の場合 P が考えられる。3.3 で述べた不純物分析からは、これらの不純物は検出されていないが、杉本¹⁾は SIMS 分析から、GaAs 基板上的 ZnS 成長層から信号強度は非常に小さいが As も検出されることを報告していることから、これらの不純物が混入している可能性はあると思われる。今後さらに成長層の詳しい分析や、基板の構成元素についての深さ方向の分析を行ない検討したいと考えている。

SIMS 分析により GaAs 及び GaP 基板を用いたサンプルで共に Cu と Ga が大量に検出された。杉本¹⁾は基板温度が高いほど表面からの Ga の信号が大きな値を示すこと、抵抗率が低くなること、およびキャリア濃度が大きくなることから Ga が電気的特性に寄与すると考えられると報告している。電気的特性については図 4 に示したようにこの報告と傾向は一致している。GaAs 基板上的 ZnS 層中の Ga 不純物の濃度は SIMS 信号の基板との強度比から $10^{18}/\text{cm}^3$ と見積っている²⁴⁾。さらにホール効果の測定から求めたキャリア濃度も $10^{18}/\text{cm}^3$ のオーダーでこの値とはほぼ一致していることから、この Ga 不純物が成長層の抵抗率を下げることに係わっていると考えている²⁴⁾。また、GaP 基板上的成長層からも前述のように Ga の強い信号が検出されているので、いずれの基板を用いた場合でも成長層に存在する Ga が何らかの形でドナーの役割に係わっており、電気的特性を支配していると考えられる。また、Bouley ら²⁵⁾は Ga は 600°C の液体 Ga 中に 24 h 浸した ZnSe 結晶において、カソードルミネッセンスの強度から約 $13\sim 15\ \mu\text{m}$ ZnSe 中に拡散したことを報告している。そこで拡散係数 D が同じとして我々のサンプルの成長時間 4 h で、どれだけ Ga が拡散するか求めてみると、約 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ であった。このことから材料は異なるが Ga の拡散は速く、成長層の膜厚を考えれば、成長層の表面から検出される Ga は基板から混入していると考えてもおかしくはないと思われる。

Cu については岸本²⁶⁾が GaAs 基板のサンプルについて Cu の深さ方向のプロファイルを SIMS 分析から報告している。測定の結果 Cu の信号は成長層中では一定であり、成長層表面で信号強度は大きくなる。成長時の基板温度と膜厚がそれぞれ 550°C, $2\ \mu\text{m}$, 710°C $5\ \mu\text{m}$ のサンプルのいずれにおいてもこの傾向は一致しており、岸本は Cu は外部から成長中に成長層に混入しており、表面での Cu 濃度が高いことから成長が終ってから Cu がドーピングされていると考えられることを報告してい

る。Cu の混入源については、以前から成長装置の一部に使われている黄銅製のものが源であると考えている。

4.3 フォトルミネッセンス

PL の測定の結果、GaAs 基板のサンプルで見られるような、成長時の基板温度が高いと SA 発光、基板温度が低いと B-Cu, G-Cu の発光が得られる傾向は GaP 基板のサンプルでは見られなかった。不純物の分析を考慮すれば共に Ga が検出されているにもかかわらず、GaP 基板上的 ZnS 成長層から SA 発光が得られていない事実は、4.2 電気的特性で述べたように GaAs 基板の場合と GaP 基板の場合とでは成長中の Ga が同一の型のドナーであると考えにくいことと対応があるように思われる。しかしこの結果が GaAs 基板の場合と GaP 基板の場合の成長層における本質的な違いであるかどうかは、今後データ数を多くし、電気的特性や不純物の分析の結果と対応をとりながら検討を行なってみたい。

4.4 トラップ単位

表 2 に示すように PL で SA 発光を示すサンプルについては $0.37\pm 0.02\ \text{eV}$ のトラップレベルが観測されており、B-Cu, G-Cu の発光を示すサンプルについては、 $0.49\pm 0.05\ \text{eV}$ のトラップレベルが共通に観測されている。

$0.37\pm 0.02\ \text{eV}$ のトラップは捕獲断面積 σ_t がオーダー的にも一致しており、同一のトラップと考えられる。また $0.49\pm 0.04\ \text{eV}$ のトラップレベルは捕獲断面積 σ_t がオーダー的に一致しており同一のトラップの可能性が高いと考えられる。

去年岸本²⁶⁾は GaAs 基板のサンプルについてトラップレベルの報告をしている²⁾。この報告の中では、PL で SA 発光を示すサンプルでは $0.41\ \text{eV}$ のトラップを、G-Cu, B-Cu のサンプルでは $0.50\ \text{eV}$ のトラップを報告している。しかし、これらの測定は岸本らの報告²⁾にあるようにチョッパの切れの時間の影響がある。表 2 の測定結果はチョッパの切れの時間を改善しているのので、この方がより正確と考えられる。チョッパの切れの影響を考慮して、仮に岸本らの結果(図 4, 図 7)の t_0 に 2 msec を加えてみると、例えば $0.41\ \text{eV}$ のトラップは $0.37\ \text{eV}$ に、 $0.50\ \text{eV}$ のトラップは $0.49\ \text{eV}$ になる。また σ_t の値はいずれも小さくなる。これらの結果は、表 2 の結果にほぼ対応すると見做すことが出来る。

GaAs 基板上的 ZnS 層で見られる $0.37\pm 0.02\ \text{eV}$ のトラップは、PL の特性や不純物の分析との対応から Ga が関係していると考えている。この結果は岸本の推論とも一致する。

図 6 において GaP 基板のサンプルでは低温側にすそ

を引いているが、Ga に関係すると思われる発光は出ていないように思われる。このことが GaP 基板のサンプルと GaAs 基板の場合の本質的な差かどうかは、今後測定サンプルを多くし検討したい。この差が電気的特性や、PL の特性とも無関係ではないように思われるので、今後低温での詳しい検討や、電気的特性とはどう対応するのかなど検討を加えてゆきたい。

5. ま と め

GaAs, GaP 基板上に ZnS を気相エピタキシャル成長させ、その評価を行ない基板の違いによる特性の比較をした。X線回折から成長層はいずれの基板を用いても基板と同一方向に配向性よく立方晶が成長していた。さらに半値幅からの比較では、GaAs を基板とした方が結晶性は優れていると思われる。これは基板と成長層の熱膨張係数の差が結晶性に影響していると考えられる。しかし膜厚に対する格子定数への影響は検討課題として残っている。電気的特性の比較から、抵抗率は共に $0.1\Omega\text{cm}$ 以下と低く、移動度も $50\sim 70\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とほぼ同じであるが、 $77\text{K}\sim 300\text{K}$ でのキャリア濃度の温度依存性は GaAs 基板の場合あまり変化せず、GaP 基板の場合キャリア濃度は 2 ケタ近く変化し、大きく異なることがわかった。さらに 1 種類のドナーを 1 種類のアクセプターが補償している場合のキャリア濃度の温度依存性を表す式を用いることで、GaAs 基板の場合、補償比は 0.7 でドナーレベルは 0.05eV と浅く GaP 基板の場合補償比は 0.02 以下と小さく、ドナーレベルは 0.12eV と深いと考えなければならないことがわかった。この原因を分析から検出される Ga に求めると、単純な置換型ドナとは考えにくいことを示した。また PL については、GaAs 基板の場合は成長時の基板温度が高い程 SA 発光が見られる傾向にあるが、GaP 基板の場合は G-Cu, B-Cu の発光しか観測されないことを示した。さらに PL で SA 発光を示すサンプルでは $0.37\pm 0.02\text{eV}$ のトラップが、また PL で G-Cu, B-Cu を示すサンプルでは、基板の種類によらず、 $0.49\pm 0.04\text{eV}$ のトラップが得られた。この PL とトラップ単位の測定において GaP 基板のサンプルでは SA 発光や $0.37\pm 0.02\text{eV}$ のトラップが得られていないことが、電気的特性とどう対応するかは今後の課題であり、不純物（特に基板の構成元素である不純物）の深さ方向のプロファイルを含む分析も合わせてさらに検討を進めていきたい。

参 考 文 献

- 1) 杉本哲郎ほか：長岡技大研究報告第 5 号 23 (1983).
- 2) 岸本誠一ほか：長岡技大研究報告第 6 号 15 (1984).
- 3) P. Lilley, P. M. R. Kay, C. N. W. Litting: J. Materials Sci. 10 1319 (1975).
- 4) S. Fujita, Y. Tomomura, and A. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 22 L583 (1983).
- 5) 藤田茂夫, 松田芳信, 佐々木照夫：電気通信学会技術研究報告 SSD 83-166 37 (1984).
- 6) M. Kitagawa, J. Saraie, and T. Tanaka: J. Crystal Growth 45 188 (1978).
- 7) N. Matsuda, I. Akasaki: J. Crystal Growth 45 192 (1978).
- 8) T. Matsumoto, T. Morita, and T. Ishida: J. Crystal Growth 53 225 (1981).
- 9) P. Lilley, P. L. Jones, and C. N. W. Litting: J. Materials Sci. 5 891 (1970).
- 10) P. Lilley, P. L. Jones, and C. N. W. Litting: J. Materials Sci. 13/14 371 (1972).
- 11) L. J. van der Pauw: Philips Res. Rep 13 1 (1958).
- 12) M. Aven and J. S. Prener, ed., Physics and Chemistry of II-VI Compounds. p. 445 North-Holland (1987).
- 13) E. Nakazawa: Jpn. J. Appl. Phys. 23 L755 (1984).
- 14) J. I. Pankove: Optical Processes in Semiconductors. p. 370 Dover pub. (1971).
- 15) 御子柴宣夫：半導体の物理, 培風館 p. 95 (1982).
- 16) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., p. 251 Wiley Interscience Pub. (1981).
- 17) M. Cordona: J. Phys. Chem. Solids 24 1543 (1963).
- 18) M. Neuberger ed: Handbook of Electronic Materials, Vol. 2 III-V Semiconducting Compounds, Plenum (1973).
- 19) R. R. Reeber: Phys. Stat. Solidi (a) 32 321 (1975).
- 20) 理科年表 昭和60年 東京天文台編 丸善 p. 465.
- 21) M. Aven, and J. S. Prener, ed., Physics and chemistry of II-VI Compounds, p. 127 North-Holland (1987).
- 22) 御子柴宣夫：半導体の物理, 培風館 p. 105 (1982).
- 23) J. D. Wiley: Semiconductor and Semimetals Vol. 10 Chap. 2 p. 138 (1975).
- 24) S. Iida, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Kishimoto and Y. Yagi: J. Crystal Growth, to be published.
- 25) J. C. Bouley, P. Blanconner, A. Herman, Ph. Ged, P. Heroc and J. P. Noblanc: J. Appl. Phys. 46 3549 (1975).
- 26) 岸本誠一：長岡技術科学大学修士論文 8. (1985).

注)

Table 1 の EP 68 (Fig. 3 の ZnS/GaAs に対応) の n は $1/4$, μ , ρ は 2 倍に訂正する。Fig. 4 の ZnS/GaP も同様に読み替える。また Fig. 3 の実線と対応する ZnS/GaAs (EP 81) の E_D はほぼ零, N_D, N_A は $3.9\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $2.7\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ となる。ZnS/GaP の E_D は 0.05eV 程度, N_D, N_A は $9\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ となる (本文中の E_D も同様に読み替える)。これらの訂正を行なっても結論は矛盾していない。